

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-171116

(43)Date of publication of application : 30.06.2005

(51)Int.Cl.

C11B 9/00
A23L 1/22
A23L 3/3472
A23L 3/3544
A61K 7/00
A61K 7/26
A61K 7/46

(21)Application number : 2003-414370

(71)Applicant : OGAWA & CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.2003

(72)Inventor : KIYOHARA SUSUMU
UENO TOSHIO
ADACHI KENJI
SUZUKI YUTO
MASUDA HIDEKI

(54) DETERIORATION INHIBITOR FOR FLAVOR OR FRAGRANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a deterioration inhibitor which can more effectively inhibit the deterioration of the flavor or the fragrance of foods, drinks or cosmetics that is caused by heat, light, or the like, in particular inhibit the production of off-flavor originated from citral than the conventional technique.

SOLUTION: The deterioration of the flavor/fragrance is inhibited by adding theaflavins which are red colorant components contained in a fermented tea into foods, drinks or cosmetics in an addition amount less than that of the conventional deterioration inhibitor. This deterioration inhibitor of the flavor or the fragrance exhibits in particular a significant effect of suppressing the production of p-cresol and p-methylacetophenone which are the off-flavor components originated from citral and is suitable to apply to foods, drinks or cosmetics having the flavor or the fragrance of a citrus note including citral.

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A flavor which makes theaflavin an active principle, or deterioration inhibitor of fragrance.

[Claim 2]

The flavor according to claim 1 which are the theaflavin by which theaflavin was extracted from a tea (camellia SHINENSHISU) leaf with water, polar organic solvents, or these mixtures, or deterioration inhibitor of fragrance.

[Claim 3]

The flavor according to claim 2 whose tea leaves are tea leaves of fermented tea or half-fermented tea, or deterioration inhibitor of fragrance.

[Claim 4]

A flavor given in one paragraph of claims 1-3 a flavor or whose fragrance are a SHITORASU tone, or deterioration inhibitor of fragrance.

[Claim 5]

A flavor given in one paragraph of claims 1-4 which are the things based on citral in a flavor or fragrance, or deterioration inhibitor of fragrance.

[Claim 6]

Perfume containing a flavor of a statement, or deterioration inhibitor of fragrance in one paragraph of claims 1-5.

[Claim 7]

An oral composition containing a flavor of a statement, or deterioration inhibitor of fragrance in one paragraph of claims 1-5.

[Claim 8]

An oral composition containing the perfume according to claim 6.

[Claim 9]

Perfumery and cosmetics containing a flavor of a statement, or deterioration inhibitor of fragrance in one paragraph of claims 1-5.

[Claim 10]

Perfumery and cosmetics containing the perfume according to claim 6.

[Claim 11]

A flavor of perfume by adding a flavor of a statement, or deterioration inhibitor of fragrance in one paragraph of claims 1-5, an oral composition, or perfumery and cosmetics, or a degradation inhibition method of fragrance.

[Claim 12]

The flavor according to claim 11 or a degradation inhibition method of fragrance a flavor or whose fragrance is a SHITORASU tone.

[Claim 13]

The flavor according to claim 11 or 12 or a degradation inhibition method of fragrance which is a thing based on citral in a flavor or fragrance.

[Claim 14]

The flavor according to claim 13 or a degradation inhibition method of fragrance controlling generation of heat or a degradation smell by light.

[Claim 15]

The flavor according to claim 14 or a degradation inhibition method of fragrance which is a degradation smell according [a degradation smell] to p-cresol or p-methyl acetophenone.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to deterioration inhibitor and the flavor deterioration inhibition method of a flavor or fragrance widely applicable to a drink, foodstuffs or a tooth paste, an oral hygiene agent (it combines below and an "oral composition" is called.) like a ozostomia inhibitor, perfume, perfumery and cosmetics, etc.

[Background of the Invention]

[0002]

Since the taste and smells, such as a drink and foodstuffs, generally influence improvement and decline of appetite greatly, in eating habits, the flavor is considered to be an important element like various nutritional information. The fragrance given to toiletries products, such as cosmetics, soap, a shampoo, carries out [smell / the / substrate] a mask, and gives a user and the surrounding person pleasant feeling, and serves as an important element in cosmetics etc. However, flavors, such as an eating-and-drinking article and cosmetics, and an aroma component have many unstable things, it deteriorates gradually with oxygen, light, heat, etc., and it is also known well that an original flavor and fragrance will disappear or a different clever nasty smell (degradation smell) will occur in each stage, such as manufacture, circulation, and preservation.

[0003]

Although especially citral is an important ingredient which has Mr. Raimond's smell and gives the flavor of a SHITORASU tone, and fragrance to an eating-and-drinking article, cosmetics, etc., it is known heating or that will decrease temporally and off-flavor will generate. [Peter Schieberle and Werner Grosch; J. Agric. Food Chem., Vol.36, 797-800 (1988)] .Under acid conditions, it decreases in each stage in manufacture, circulation, and a retention period, the structure changes with reactions, such as cyclization, hydration, and isomerization, and, as a result, especially the citral in a product causes the fall of a fresh feeling. When the p-methyl acetophenone and p-cresol which are very strong degradation smell causative agents furthermore

generate by oxidation reaction of the output of citral origin, the debasement of a remarkable product is caused.

[0004]

In order to control degradation of such a flavor and fragrance conventionally, addition of various kinds of antioxidants, such as ascorbic acid, or a photodegradation inhibitor is advocated (nonpatent literature 1). About degradation control of citral, the method of adding tea polyphenol, Rosmer phosphoric acid, etc. is indicated (patent documents 1 and 2). This invention persons also repeated research about degradation control of flavors, such as eating-and-drinking articles including citral, and fragrance, and the flavor by adding the extract of vegetation, such as a beefsteak plant and peppermint, and the ingredient of natural origin, such as catechin, until now and the degradation inhibition method of fragrance have been proposed (patent documents 3-13).

[0005]

However, degradation of flavors, such as an eating-and-drinking article and cosmetics, and fragrance, A flavor and the aroma component itself add to changing with oxygen, light, heat, etc., and it is caused by the complex factor in which much reactions, such as oxidation of each ingredient, such as the fats and oils, protein, sugars, amino acid, and organic acid which are contained in an eating-and-drinking article, cosmetics, etc., decomposition, isomerization, and a polymerization, also participate. For this reason, even if it uses the above-mentioned conventional technology, in addition, an effect may be insufficient, and the high degradation control art of the effect was searched for further.

[0006]

[Nonpatent literature 1] "Patent Office Gazette

Collection-of-Well-known-Prior-Arts (perfume) part I" January 29, 1999 p141-147

[Patent documents 1] JP,2003-96486,A

[Patent documents 2] The ** table No. 507887 [2002 to] gazette

[Patent documents 3] JP,9-227456,A

[Patent documents 4] JP,11-137224,A

[Patent documents 5] JP,11-169148,A

[Patent documents 6] JP,2001-346558,A

[Patent documents 7] JP,2002-244,A

[Patent documents 8] JP,2002-180081,A

[Patent documents 9] JP,2002-255778,A

[Patent documents 10] JP,2002-330741,A

[Patent documents 11] JP,2002-338990,A

[Patent documents 12] JP,2003-82384,A

[Patent documents 13] JP,2003-79335,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0007]

The issue which this invention tends to solve is providing deterioration inhibitor in

which an effect is still higher than conventional technology to degradation of flavors, such as an eating-and-drinking article caused by the complicated factor and cosmetics, and fragrance.

[Means for Solving the Problem]

[0008]

A result which this invention persons examined in detail about degradation of citral by heating, and its inhibition method, It found out that an effect remarkable in generation control of p-cresol and p-methyl acetophenone which is a very strong degradation smell causative agent of citral origin was shown in the theaflavin which is a kind of polyphenol contained in tea. It finds out that an effect also about flavors other than citral and degradation control of fragrance in which theaflavin is still more prominent is shown, and came to complete this invention.

[0009]

namely, SHITORASU further based on [this invention is deterioration inhibitor of flavors, such as perfume, an eating-and-drinking article, and perfumery and cosmetics, or fragrance which makes theaflavin an active principle, and] citral in a flavor or fragrance -- the blending of perfumes -- it is characterized [main] by being a taste or fragrance.

[Effect of the Invention]

[0010]

By adding deterioration inhibitor of this invention in perfume, an eating-and-drinking article, etc., degradation of the flavor by heat or light and fragrance can be controlled. Especially to degradation of citral, it has a prominent effect, generation of p-cresol and p-methyl acetophenone which are the degradation smell causative agents originating in citral is controlled, and the fresh flavor of a SHITORASU tone and fragrance can be maintained.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0011]

The theaflavin used for this invention is the red-dyes ingredients generated from catechin by the fermentation process of a tea (*Camellia sinensis*) leaf, Theaflavin, theaflavin 3-o-gallate, theaflavin 3'-o-gallate, theaflavin 3,3'-di-o-gallate etc. are included. Although theaflavin can use as it is what is marketed as a reagent, what was obtained from tea leaves as an extract can also be used. Although the tea leaves used for extraction do not have restriction in particular, the tea leaves of the fermented tea containing many theaflavin or half-fermented tea are preferred. Fermented tea ferments a brown green leaf thoroughly with its oxidative enzyme after withering and rolling, and as for half-fermented tea, the green leaf fermented the parts of the catechin of a green leaf with its oxidative enzyme, when stirring, withering and (oxidation), and it says that whose grade of fermentation is 30 to 70%. Especially tea is preferred, although tea, the Puer tea, etc. are mentioned as fermented tea used for extraction of theaflavin and oolong tea etc. are mentioned as half-fermented tea. The solvent used for the extracting processing of theaflavin from tea leaves may be water

or a polar organic solvent, and an organic solvent may be a hydrated compound. Alcohol, acetone, ethyl acetate, etc. are raised as a polar organic solvent. Fatty alcohol of the carbon numbers 2-4 like water or ethanol, propanol, and butanol is especially desirable from a viewpoint of the safety to a human body, and handling nature. Especially water, ethanol, or these mixtures are desirable.

Although the quantity of the solvent used for extraction can be chosen arbitrarily, generally two to amount of solvents 100 weight section is used to the raw-material 1 above-mentioned weight section.

Degreasing treatment can be beforehand carried out with nonpolar organic solvents, such as hexane, as pretreatment of extraction, and lipid excessive at the time of next extracting processing can also be prevented from being extracted. Refining of deodorization etc. may be able to be performed as a result in this degreasing treatment. Steam distillation processing may be performed before extraction for the purpose of deodorization.

[0012]

As the extracting processing method, various methods are employable with the kind of solvent, quantity, etc. For example, said natural product can be put in a solvent and it can extract by dip coating or the heating flowing-back method. When based on dip coating, they may be any under a room temperature or cooling conditions under a heating condition.

Subsequently, although residue insoluble to a solvent is removed and an extract is obtained, as a residue removing method, various kinds of solid liquid separation means, such as centrifugal separation, filtration, and squeezing, can be used.

[0013]

Further, by purification treatment, such as decolorization and deodorization, the extract obtained with the described method raises the content of theaflavin, and it is used for it as deterioration inhibitor. Synthetic resin adsorbent and methacrylic-acid-ester system porosity polymerization resin which consist of activated carbon, alumina, silica gel, or porous styrene divinylbenzene copolymer, gel type composition adsorbent, etc. can be used for purification treatment. As synthetic resin adsorbent for refining, for example, "diagram ion HP-20 (trade name)" by Mitsubishi Chemical, Inc., "diagram ion SP-70 (trade name)", and "Amberlite XAD-2 (trade name)" by ORGANO CORP., Amersham Pharmacia "Sephadex LH-20 (trade name)" by biotech incorporated company etc. can be used. An extract can also be refined using hydrolase, such as tannase, and the extract further obtained by enzyme treatment can also be refined using activated carbon, or synthetic adsorption resin and gel type composition adsorbent. One sort or two sorts or more of processings chosen from the above group may be combined. As for the content of the theaflavin in the refined extract, it is desirable that it is more than 5 mass %.

[0014]

The refining things obtained commercial theaflavin or as above-mentioned can also be used preparing as follows, although it can blend with an eating-and-drinking article etc.

as deterioration inhibitor as it is. For example, it is made to dissolve by the suitable concentration for solvents (mixing), such as water, alcohol, glycerin, and propylene glycol, and is considered as liquids and solutions (specifically partially aromatic solvents, such as water/ethanol, water/ethanol / glycerin, water/glycerin). Or dextrin, a shock sirloin, pectin, a kitchen, etc. can also be added, these can be condensed further, and it can also be considered as paste state. It is also possible to add excipients (dextrin etc.) in each solution and to make it the shape of powder by spray drying. By making fats and oils etc. add and distribute the above-mentioned liquids and solutions with an emulsifier furthermore, it can also be considered as oil-soluble liquids and solutions, and various dosage forms can be adopted according to a use.

[0015]

Deterioration inhibitor of this invention can be suitably added by machining stages, such as perfume, an oral composition, and perfumery and cosmetics. About an addition, although it changes with the purity of the theaflavin in the deterioration inhibitor to be used, or kinds for addition, generally the addition of 0.001–100 ppm is suitable. When object products are oral compositions, especially from a viewpoint of not making an original flavor almost affect, 0.1–10 ppm is preferred 0.01–30 ppm.

[0016]

Deterioration inhibitor and the transition metal ion of this invention can also be used together and used, and iron ion is especially preferred from a viewpoint of the safety to a human body. As a supply source of iron ion, there is no restriction in particular and metallic iron, iron salt, hemoferum, etc. can be used. Specifically, ferric chloride, ferric citrate, gluconic acid iron, iron lactate, pyrroline iron oxide, ferrous sulfate, hemoferum, etc. can be mentioned. Deterioration inhibitor of this invention and L-ascorbic acid currently generally used, It is also possible to mix with sequestering agents, such as antioxidants, such as a green tea extract, enzymatically modified rutin, enju extract, grape seed extracts, and a rosemary extract, citrate, gluconic acid, tartaric acid, phytic acid, pyrophoric acid, and polyphosphoric acid.

[0017]

In this invention, a flavor means what doubled the flavor sensed in the scent sensed by the sense of smell of oral compositions, such as an eating-and-drinking article, and the portion which fell out from the mouth to the nasal cavity. Oral compositions, such as an eating-and-drinking article, contain in a flavor both the flavor which it originally has, and the flavor given to the oral composition by adding perfume. Fragrance means the scent which was attached by adding perfume to perfumery and cosmetics etc. and which is mainly sensed by the sense of smell.

[0018]

Although deterioration inhibitor of this invention is effective in degradation of various flavor and fragrance, it is preferably effective to degradation of the flavor and fragrance of a SHITORASU tone. To degradation of the flavor and fragrance especially based on citral, it has the effect that it is effective and remarkable in the generation control of p-methyl acetophenone and p-cresol which is a very strong degradation

smell causative agent of citral origin.

[0019]

Although deterioration inhibitor of this invention can be especially used for an oral composition, perfume, perfumery and cosmetics, etc. without restriction, the following are mentioned as an example.

As an example of an oral composition, although a drink, confectionary, fats and oils and a fats-and-oils processed food, milk, dairy products, an oral hygiene agent, etc. are mentioned, the following can more specifically be mentioned.

As an example of a drink, coffee, tea, a soft drink, a lactic acid bacteria beverage, a non-fruit-juice drink, the drink containing fruit juice, a nutritional drink, etc. are mentioned, and it is especially suitable for the carbonated drink of a SHITORASU system, fruit juice, a fruit-juice drink, a lactic beverage, a tea drink, etc.

As an example of confectionary, jelly, a pudding, Bavarian cream, a candy, a biscuit, Cookie, chocolate, and cakes are mentioned, and it is especially suitable for frozen desert, such as yogurt of citral content, jelly, and ice cream, a candy, a starch syrup, gum, etc.

As an example of fats and oils and a fats-and-oils processed food, edible oil and fat (animal fat and oil, vegetable fat and oil), Margarine, shortening, mayonnaise, a dressing, hard butter, etc., The deep-fried tofu (deep-fried tofu, raw unpasteurized, fried tofu mixed with vegetables) of extempore (fry) noodles and tofu, *****, tempura, a fry, snacks (potato chips, *****, crunchy sweetmeat, doughnut), prepared frozen food (frozen croquettes, a fried shrimp, etc.), etc. are mentioned.

As an example of milk, dairy products, etc., cream, butter, butter oil, condensed whey, a cheese head, ice cream, yogurt, condensed milk, powdered milk, *****, etc. are mentioned as dairy products, such as fresh milk, cow's milk, and processed milk, as milk.

As an example of an oral hygiene agent, toothbrushing, a gargle, a mouth deodorant, a ozostomia inhibitor, etc. are mentioned.

as the example of perfume -- a perfume raw material (oil refinement, essence, concrete, and an absolute.) It is suitable for the SHITORASU system perfume which the perfume composition containing an extract, oleoresin, resinoid, a recovery flavor, carbon dioxide extraction oil refinement, synthetic perfume, and them, etc. are mentioned, and contains especially citral.

It is suitable for the perfumery and cosmetics which have a scent of the SHITORASU tone which a perfume, cosmetics, a detergent, soap, a shampoo, rinse, bath salts, an aromatic, etc. are mentioned, and contains especially citral as an example of perfumery and cosmetics.

(Refer to "Patent Office Gazette Collection of Well-known Prior Arts (perfume)")

[0020]

Although an example is given to below and this invention is concretely explained to it, this invention is not limited to the statement of an example.

[Example]

[0021]

In the example of an examination, and the example, the following were used as an item reagent.

1) Theaflavin :

"The theaflavin mixture (trade name)" by Kurita Water Industries, Ltd. was used.

2) Epigallocatechin :

"(-)-epigallocatechin (trade name)" by Kurita Water Industries, Ltd. was used.

3) Epigallocatechin gallate :

"(-)-epigallocatechin gallate (trade name)" by Kurita Water Industries, Ltd. was used.

4) Epicatechin :

"(-)-epicatechin (trade name)" by Kurita Water Industries, Ltd. was used.

5) L-ascorbic acid :

L(+)-ascorbic acid by Nacalai Tesque, Inc. was used.

6) Rutin :

The rutin by Nacalai Tesque, Inc. was used.

7) Chlorogenic acid :

Wako Pure Chem chlorogenic acid was used.

[0022]

[Related Example(s)] Tea leaf 50 mass % ethanol solution extraction

The 50 mass % ethanol solution 500g was added to 50 g of tea leaves, heating flowing back was carried out for 1 hour, and it extracted. filtrate after filtration removes an insoluble matter -- vacuum concentration -- it freeze-dried and 15.1g of brown powder (henceforth "a tea extract") obtained. This tea extract was used as a comparative example in the following examples 1-4 of an examination.

[0023]

[The example 1 of an examination] Lemon flavor drink

The above-mentioned deterioration inhibitor was added to the lemon flavor drink, and p-cresol and the generation depressor effect of p-methyl acetophenone were evaluated.

1 mass % / 50 mass % ethanol solution containing the sugar 100g, 1 g of citrate, and citral of the lemon perfume 1.5g and a theaflavin mixture were added in proper quantity so that it might become the concentration of Table 1, and purified water adjusted the whole quantity to 1000 g. It replaced with the theaflavin mixture as an antioxidant of a comparative example similarly, and the sample which added the tea extract of a reference example, epigallocatechin, epigallocatechin gallate, epicatechin, L-ascorbic acid, rutin, and chlorogenic acid (1 mass % / 50 mass % etha- Nord solution) was prepared. This solution was filled after sterilization and in a can for 10 minutes at 70 **, and the lemon flavor drink was created. It was kept in seven days and in the thermostat at 50 **. Each lemon flavor drink was measured with dichloromethane, and the generated amount of p-cresol and p-methyl acetophenone was measured with gas chromatography after extraction. P-cresol of each sample and the generated amount of p-methyl acetophenone were expressed with the relative

value at the time of setting p-cresol in an article in custody, and the generated amount of p-methyl acetophenone to 100 for additive-free [50 ** of], and seven days to Table 1 and drawing 1, and drawing 2.

[0024]

[Table 1]

劣化抑制剤又は酸化防止剤	p-クレゾール生成量	p-メチルアセトフェノン生成量
無添加冷蔵保管品	0	0
無添加50℃保管品	100	100
テアフラビン混合物(5ppm)添加品	6	7
紅茶抽出物(5ppm)添加品	31	33
L-アスコルビン酸(5ppm)添加品	101	106
ルチン(5ppm)添加品	101	96
クロロゲン酸(5ppm)添加品	99	94
テアフラビン混合物(30ppm)添加品	2	4
エピカテキン(30ppm)添加品	92	19
エピガロカテキン(60ppm)添加品	50	20
エピカテキン(60ppm)添加品	117	39
エピガロカテキンガレート(60ppm)添加品	170	43
L-アスコルビン酸(100ppm)添加品	22	137
ルチン(100ppm)添加品	66	81
クロロゲン酸(100ppm)添加品	152	72

[0025]

By adding deterioration inhibitor of this invention which consists of a theaflavin mixture to a lemon flavor drink by Table 1 and drawing 1, and drawing 2 showed that generation of p-cresol and p-methyl acetophenone was controlled strongly. The effect was higher than a tea extract, catechin, L-ascorbic acid, rutin, and chlorogenic acid, and showed sufficient deterioration prevention effect by very little addition.

[0026]

[The example 2 of an examination] Lemon flavor drink

About the lemon flavor drink of the example 1 of an examination, ten panels which became skilled were chosen and organic-functions evaluation was performed. The article in custody (evaluation items: 4) was used as a contrast lemon flavor drink for deterioration inhibitor of this invention, an antioxidant additive-free refrigeration article in custody (evaluation items: 0) and deterioration inhibitor of this invention and antioxidant additive-free 50 **, and seven days, and relative evaluation was made on the deteriorating degree of the flavor of each lemon flavor drink. The result is as in Table 2.

The mark of evaluation in Table 2 are the average mark of each panel graded on the following standards.

(Grading standard)

:4 point which senses different taste and nasty smell * very strong

Different taste and nasty smell * is sensed strong. : Three points

Different taste and nasty smell * is sensed. : Two points

Different taste and nasty smell * is sensed a little. : One point

Different taste and nasty smell * is not felt. : Zero point

The nasty smell of the p-cresol (chemical smell) and the p-methyl acetophenone (the cassia)

[0027]

[Table 2]

表2 レモン風味飲料の加熱試験の評価結果

劣化抑制剤又は酸化防止剤	官能評価 平均点
無添加冷蔵保管品	0.0
無添加50℃保管品	4.0
テアフラビン混合物(5ppm)添加品	0.5
紅茶抽出物(5ppm)添加品	1.2
L-アスコルビン酸(60ppm)添加品	2.8
ルチン(60ppm)添加品	3.1
クロロゲン酸(60ppm)添加品	3.4

[0028]

By adding deterioration inhibitor of this invention which consists of a theaflavin mixture to a lemon flavor drink, generation of the degradation smell the p-cresol and like p-methyl acetophenone was controlled strongly, and the effect was higher than the tea extract so that clearly from Table 2. On the other hand, even if it added rutin, chlorogenic acid, and L-ascorbic acid, the degradation smell generation depressor effect the p-cresol and like p-methyl acetophenone was seldom accepted.

[0029]

[The example 3 of an examination] Tea with lemon

4.2 g of tea leaves and the ascorbic acid 0.2g were added to the 70 ** hot water 300g, and were extracted for 3 minutes. Filter paper filtration was carried out after cooling the filtrate obtained by removing tea leaves by filtration at 10 ** or less. 1 mass % / 50 mass % ethanol solution of the lemon perfume 1g and a theaflavin mixture which contains 60 g of sugar, and 0.25 g of citrate and citral in this solution were added in proper quantity so that it might become the concentration of Table 3, and purified water adjusted the whole quantity to 1000 g. The sample which replaced with the theaflavin mixture as an antioxidant of a comparative example similarly, and carried out the said concentration addition of the tea extract (1 mass % / 50 mass % ethanol solution) was prepared. This solution was filled after sterilization and in a can for 10

minutes at 70 **, and tea with lemon was created. It was kept in seven days and in the thermostat at 60 **. Ten panels which became skilled were chosen and organic-functions evaluation was performed. The theaflavin mixture and the tea extract additive-free refrigeration article in custody (evaluation items: 0), and a theaflavin mixture and antioxidant additive-free 60 ** and the article in custody during seven days (evaluation items: 4) were used as contrast tea with lemon, and relative evaluation was made on the deteriorating degree of the flavor of each tea with lemon. The result is as in Table 3.

The mark of evaluation in Table 3 are the average mark of each panel graded on the following standards.

(Grading standard)

:4 point which senses different taste and nasty smell * very strong

Different taste and nasty smell * is sensed strong. : Three points

Different taste and nasty smell * is sensed. : Two points

Different taste and nasty smell * is sensed a little. : One point

Different taste and nasty smell * is not felt. : Zero point

* A chemical smell, the Mouret smell

[0030]

[Table 3]

表3 レモンティーの加熱試験の評価結果

劣化抑制剤又は酸化防止剤	官能評価 平均点
無添加冷蔵保管品	0.0
無添加50℃保管品	4.0
テアフラビン混合物(10ppm)添加品	1.0
紅茶抽出物(10ppm)添加品	1.4

[0031]

By adding deterioration inhibitor of this invention which consists of a theaflavin mixture to tea with lemon, generating of the different taste and a nasty smell was controlled strongly, and the effect was higher than the tea extract so that clearly from Table 3.

[0032]

[The example 4 of an examination] 100% orange drink

The distilled water 160g was added to the 5 times many Valencia orange [as] concentration juice 40g, it mixed to it, and the orange drink was prepared 100%. After filling in the can what filled this in the can as it was (additive-free elegance), and the thing which added a theaflavin mixture, a tea extract, L-ascorbic acid, and 5 ppm of chlorogenic acid at a time, respectively and sterilizing it for 10 minutes 70 **, it put into a 40 ** thermostat, respectively, and was kept for two weeks. Ten persons' panel

which became skilled was chosen and organic-functions evaluation was performed. And what kept the additive-free 100% orange drink for two weeks at 5 ** was used as a contrast sample which does not have change of a flavor in this case, and the change (degradation) degree of the flavor was evaluated. The result is as in Table 4. The mark of evaluation in Table 4 are the average mark of each panel graded on the same standard as the example 2 of an examination. The different taste in a grading standard and especially a nasty smell refer to a "potato smell" and "the smell like speiss."

[0033]

[Table 4]

表4 100%オレンジ飲料の加熱試験の評価結果

劣化抑制剤又は酸化防止剤	官能評価 平均点
無添加品	3.2
L-アスコルビン酸(5ppm)添加品	2.5
クロロゲン酸(5ppm)添加品	1.6
テアフラビン混合物(5ppm)添加品	1.1
紅茶抽出物(5ppm)添加品	1.7

[0034]

As shown in Table 4, compared with the thing of additive-free and a tea extract, chlorogenic acid, and L-ascorbic acid addition, what added deterioration inhibitor of this invention which consists of a theaflavin mixture to the orange drink 100% was understood that flavor deterioration depressor effect is high.

[0035]

[Example 1] Mouth detergent

It blended in the amount of the following formulas, and the mouth detergent was created.

Ethanol 15.00g

Glycerin 10.00g

Polyoxyethylene 2.00g

Saccharin sodium 0.15g

Sodium benzoate 0.05g

Perfume 0.30g

Sodium dihydrogenphosphate 0.10g

Colorant 0.20g

Theaflavin mixture

1 mass % / 50 mass % ethanol solution 0.01g

Purified water 72.10g

[0036]

[Example 2] Margarine

The shortening 55g, the corn oil 15g, the 30% B-carotene liquid 0.1g, the lecithin 0.2g, and the emulsifier 0.3g were mixed, it dissolved in the water bath, and 80 ** was sterilized for 10 minutes (1). The distilled water 27.9g, the salt 0.5g, the powdered skim milk 1g, and the 1-% of the weight [/] 50-% of the weight ethanol solution 0.01g of the theaflavin mixture were mixed, and it heated to 85 ** in the water bath (2). After cooling (1) and (2) to 50-60 **, respectively, it mixed, and it agitated for 5 minutes at 1500 rpm using DISUPA, cooling with ice water. It cooled to 10 ** with water, often scouring the whole with a rubber spatula. Moved this thing to the container, it was made to ripe in a refrigerator overnight, and margarine was completed.

[0037]

[Example 3] Powdered-green-tea pudding

Distilled water was mixed with the cow's milk 500g, and it heated to 40 ** in the water bath (1). The powdered green tea 5g, the sugar 100g, the emulsifier 10g, and the 1-% of the weight [/] 50-% of the weight ethanol solution 0.01g of the theaflavin mixture were distributed to distilled water (2). (1) and (2) were mixed and 80 ** was sterilized for 15 minutes. With hot water, to 100 g, this thing was emulsified using the clear mix, after carrying out weight adjustment. After adding the perfume 0.03g and agitating further, it moved to the container and the powdered-green-tea pudding was completed.

[0038]

[Example 4] Tea with milk

The hot water extract of 8 g of the tea leaves [80 ** of] was carried out for 5 minutes with the distilled water 200g which added a small amount of sodium bicarbonate. The distilled water 800g, the granulated sugar 70g, the cow's milk 120g, and the emulsifier 0.3g were added and emulsified to the filtrate obtained by filtering tea leaves. The perfume 0.5g and the 1-% of the weight solution 0.15g of the theaflavin mixture were added, after filling up a steel container, it sterilized for 20 minutes and 123 ** of tea with milk was completed.

[0039]

[Example 5] Ice cream

The sugar 15g and 0.6 g of emulsion stabilizer were mixed (1). The 0.1-% of the weight [/] ethanol solution 50 % of the weight 0.05g and, and 0.2 g of tocopherol (IMIKKUSU P-20) of the powdered skim milk 8.4g and a theaflavin mixture were distributed to the distilled water 66.1g (2). (2) was heated to 40 **, and it heated to 85 **, adding and stirring (1). The salt-free butter 9.6g was added to this thing, and 85 ** was sterilized for 15 minutes. It agitated for 5 minutes at 10000 rpm using the homomixer. This thing was cooled to 5 ** and it was kept in the refrigerator for 12 hours. Freezing of the perfume 0.2g was added and carried out for 30 minutes, after filling up a cup, it cooled at -20 ** and ice cream was completed.

[0040]

[Example 6] Pasteurized lactic beverage

The distilled water 80g and 20 g of fermented milk undiluted solutions (54% of total

solids, 4% of solid-not-fat) were mixed. 0.1-% of the weight [/] 0.05g of 50-% of the weight ethanol solutions of the lemon perfume 0.1g and a theaflavin mixture were added to this thing, after filling up glassware, it sterilized for 10 minutes and 70 ** of pasteurized lactic beverages were completed.

[0041]

[Example 7] 100% apple drink

The distilled water 160g and the 5 times many apple [as] concentration cloudy fruit juice 40g were mixed. 1-% of the weight [/] 0.01g of 50-% of the weight ethanol solutions of the theaflavin mixture were added to this thing, after filling up a steel container, it sterilized for 10 minutes and 70 ** of apple drinks were completed 100%.

[0042]

[Example 8] Colon

It blended in the amount of the following formulas, and the colon was created.

Ethanol 90.0g

Water 6.9g

Lemon perfume 3.0g

Theaflavin mixture

0.1 mass % / 50 mass % ethanol solution 0.1g

[Industrial applicability]

[0043]

The flavor of this invention or deterioration inhibitor of fragrance makes an active principle the theaflavin originating in the tea with which eating and drinking have been presented from the former, Safety is high, and since degradation of the flavor by heat or light and fragrance can be controlled with a small addition and it has a prominent effect especially to degradation of citral, it is broadly available for an eating-and-drinking article, cosmetics, etc.

[Brief Description of the Drawings]

[0044]

[Drawing 1]It is a graph showing the generated amount of p-cresol in the example 1 of an examination.

[Drawing 2]It is a graph showing the generated amount of the p-methyl acetophenone in the example 1 of an examination.

[Translation done.]

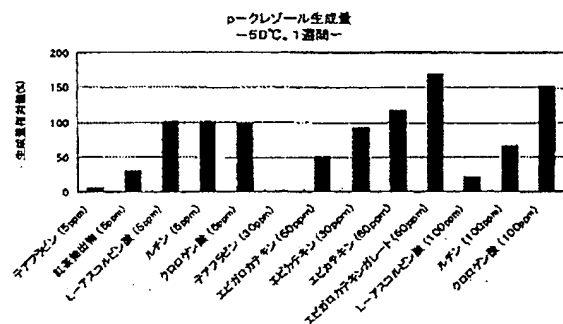
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

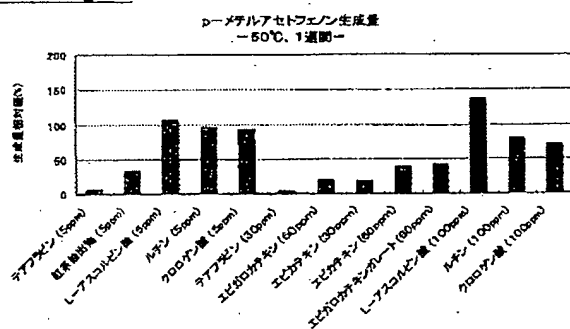
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

Abridged translation of Japanese Patent Application
Publication "JP 2005-171116 A"
(Published on June 30, 2005)

[EXAMPLES]

[0021]

The following reagents were used in the Test Examples and Examples.

1) Theaflavines:

"Theaflavine mixture (trade name)" produced by Kurita Water Industries Ltd. was used.

2) Epigallocatechin:

"(-)-Epigallocatechin (trade name)" produced by Kurita Water Industries Ltd. was used.

3) Epigallocatechin gallate:

"(-)-Epigallocatechin gallate (trade name)" produced by Kurita Water Industries Ltd. was used.

4) Epicatechin:

"(-)-Epicatechin (trade name)" produced by Kurita Water Industries Ltd. was used.

5) L-ascorbic acid:

L(+)-ascorbic acid produced by NACALAI TESQUE, INC. was used.

6) Rutin:

Rutin produced by NACALAI TESQUE, INC. was used.

7) Chlorogenic acid:

Chlorogenic acid produced by Wako Pure Chemical Industries, Ltd. was used.

[0022] Extraction of 50 % by weight aqueous solution of ethanol of black tea leaves

[Reference Example]

Extraction was carried out by adding 500 g of a 50 % by weight aqueous solution of ethanol to 50 g of black tea leaves and heating under reflux for one hour. After removing insoluble by filtration, to the filtrate was concentrated under reduced pressure. Then, the concentrate was freeze-dried to give 15.1 g of a brown powder (hereinafter referred to as "black tea extract"). This black tea extract was used as a comparative example in the following Test Examples 1-4.

[0023]

[Test Example 1] Lemon-flavored drink

Said deterioration inhibitor was added to lemon-flavored drink in order to observe an inhibiting effect for the generation of p-cresol and p-methylacetophenone.

100 g of sugar, 1 g of citric acid, 1.5 g of citral-containing lemon flavor and a 1 % by weight solution of theaflavine mixture in a 50 % by weight aqueous solution of ethanol in a proper amount to give a concentration as shown in Table 1 were added and made up to a total amount of 1000 g with purified water. As controls of antioxidants, there were similarly prepared samples wherein each of black tea extract of said Reference Example, epigallocatechin, epigallocatechin gallate, epicatechin, L-ascorbic acid, rutin and chlorogenic acid instead of theaflavine was added in its 1 % by weight solution of a 50 % by weight aqueous solution of ethanol. The solution was sterilized at 70° C for 10 minutes, packed into a can to prepare a lemon-flavored drink, which was then stored in a thermostat at 50° C for 7 days. Each a lemon-flavored drink was extracted with dichloromethane and then determined for generated amounts of p-cresol and p-methylacetophenone by means of gas chromatography. In Table 1, Figure 1 and Figure 2 are shown a generated amount of p-cresol or p-methylacetophenone, in terms of relative numerical value where a generated amount of p-cresol or p-methylacetophenone of the additive-free product stored at 50° C for 7 days is defined as 100.

[0024]

[Table 1]

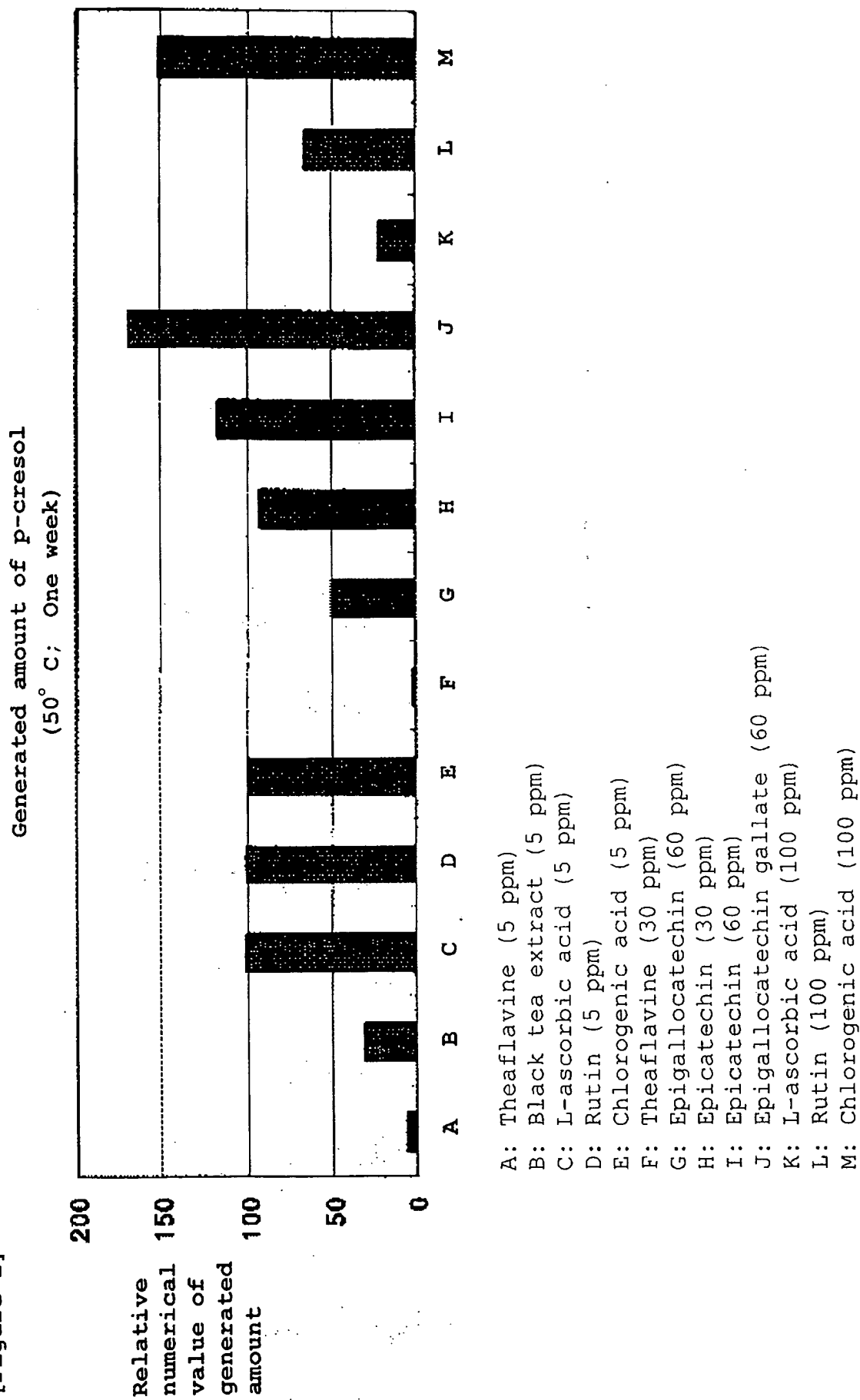
Deterioration Inhibitor or Antioxidant	Generated amount of p-cresol	Generated amount of p-methylacetophenone
Additive-free product stored under refrigeration	0	0
Additive-free product stored at 50° C	100	100
Product added with theaflavine mixture (5 ppm)	6	7
Product added with black tea extract (5 ppm)	31	33
Product added with L-ascorbic acid (5 ppm)	101	106
Product added with rutin (5 ppm)	101	96
Product added with chlorogenic acid (5 ppm)	99	94
Product added with theaflavine mixture (30 ppm)	2	4
Product added with epicatechin	92	19

(30 ppm)		
Product added with epigallocatechin (60 ppm)	50	20
Product added with epicatechin (60 ppm)	117	39
Product added with epigallocatechin gallate (60 ppm)	170	43
Product added with L-ascorbic acid (100 ppm)	22	137
Product added with rutin (100 ppm)	66	81
Product added with chlorogenic acid (100 ppm)	152	72

[0025]

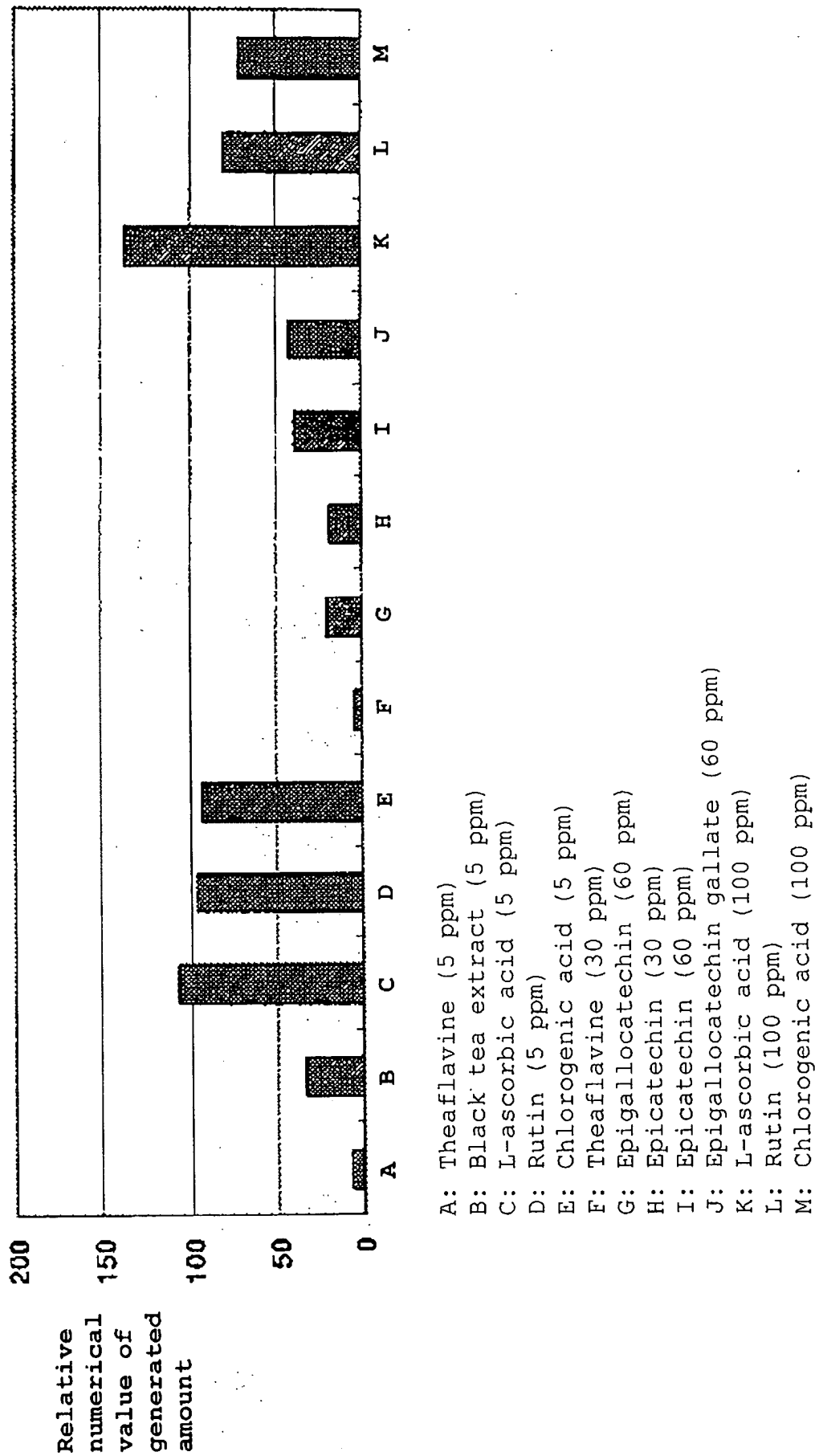
As is apparent from Table 1, Figure 1 and Figure 2, the generation of p-cresol or p-methylacetophenone could be strongly inhibited by adding a deterioration inhibitor comprising theaflavine mixture. The effect achieved by theaflavine mixture is better than the effect each by black tea extract, catechins, L-ascorbic acid, rutin and chlorogenic acid. Adding a very small amount of theaflavine mixture could achieve a sufficient effect of inhibiting deterioration.

[Figure 1]



[Figure 2]

Generated amount of p-methylacetophenone
(50° C; One week)



(51) Int. Cl.⁷

F1

テーマコード (参考)

C11B 9/00

C11B 9/00

Z

4B021

A23L 1/22

C11B 9/00

J

4B047

A23L 3/3472

A23L 1/22

C

4C083

A23L 3/3544

A23L 1/22

Z

4H059

A61K 7/00

A23L 3/3472

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-414370 (P2003-414370)

(22) 出願日

平成15年12月12日 (2003.12.12)

(71) 出願人 591011410

小川香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目1番11号

(72) 発明者 清原 進

千葉県千葉市中央区今井3-27-5

(72) 発明者 植野 寿夫

東京都豊島区西巣鴨1丁目15-19

(72) 発明者 足立 謙次

千葉県千葉市美浜区幕張西6-23-4

202号

(72) 発明者 鈴木 佑人

千葉県浦安市富士見4-11-32-30

6 ダイニチ館F39

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 香味又は香気の劣化抑制剤

(57) 【要約】

【課題】 熱や光などにより引き起こされる飲食品や化粧品等の香味、香気の劣化、特にシト랄に由来する劣化臭の生成に対し、従来技術よりもさらに効果の高い劣化抑制剤を提供する。

【解決手段】 発酵茶等に含まれる赤色色素成分であるテアフラビン類を飲食品や化粧品等に添加することにより、従来の劣化抑制剤よりも少ない添加量で香味・香気の劣化を抑制する。特にシト랄に由来する劣化臭成分であるp-クレゾール、p-メチルアセトフェノンの生成抑制に対しては顕著な効果を奏し、シト랄を含むシトラス調香味・香気を有する飲食品、化粧品等に好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テアフラビン類を有効成分とする香味又は香気の劣化抑制剤。

【請求項 2】

テアフラビン類が茶（カメリア シネンシス）の葉から水、極性有機溶媒又はこれらの混合物で抽出されたテアフラビン類である請求項 1 記載の香味又は香気の劣化抑制剤。

【請求項 3】

茶の葉が発酵茶又は半発酵茶の茶葉である請求項 2 記載の香味又は香気の劣化抑制剤。

【請求項 4】

香味又は香気がシトラス調である請求項 1 ～ 3 のいずれかの項に記載の香味又は香気の劣化抑制剤。 10

【請求項 5】

香味又は香気がシトラールに基づくものである請求項 1 ～ 4 のいずれかの項に記載の香味又は香気の劣化抑制剤。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかの項に記載の香味又は香気の劣化抑制剤を含有することを特徴とする香料。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれかの項に記載の香味又は香気の劣化抑制剤を含有することを特徴とする経口組成物。 20

【請求項 8】

請求項 6 記載の香料を含有することを特徴とする経口組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 5 のいずれかの項に記載の香味又は香気の劣化抑制剤を含有することを特徴とする香粧品。

【請求項 10】

請求項 6 記載の香料を含有することを特徴とする香粧品。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 5 のいずれかの項に記載の香味又は香気の劣化抑制剤を添加することによる香料、経口組成物又は香粧品の香味又は香気の劣化抑制方法。 30

【請求項 12】

香味又は香気がシトラス調である請求項 11 記載の香味又は香気の劣化抑制方法。

【請求項 13】

香味又は香気がシトラールに基づくものである請求項 11 又は 12 記載の香味又は香気の劣化抑制方法。

【請求項 14】

熱又は光による劣化臭の生成を抑制することを特徴とする請求項 13 記載の香味又は香気の劣化抑制方法。

【請求項 15】

劣化臭が p-クレゾール又は p-メチルアセトフェノンによる劣化臭である請求項 14 記載の香味又は香気の劣化抑制方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、飲料や食品あるいは歯磨き剤、口臭防止剤のような口腔衛生剤（以下併せて「経口組成物」と称する。）、香料、香粧品等に広く適用することができる香味又は香気の劣化抑制剤および香味劣化抑制方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に飲料や食品等の味と匂いは食欲の増進や減退に大きく影響するため、その香味は 50

各種栄養成分と同様に食生活において重要な要素と考えられる。また、化粧品や石けん、シャンプー等のトイレタリー製品に付された香気はその基材臭をマスクすると共に、使用者や周囲の人に快い感覚を与え、化粧品等における重要な要素となっている。しかしながら、飲食品、化粧品等の香味、香気成分は不安定なものが多く、酸素、光、熱等により徐々に劣化し、製造、流通、保存等の各段階で本来の香味、香気が消滅したり、異味異臭（劣化臭）が発生することもよく知られている。

【0003】

特に、シトラールはレモン様の匂いを有し、飲食品や化粧品等にシトラス調の香味、香気を付与する重要な成分であるが、加熱もしくは経時的に減少しオフフレーバーが生成することが知られている〔Peter Schieberle and Werner Grosch; J. Agric. Food Chem., Vol. 36, 797-800(1988)〕。特に酸性条件下では製品中のシトラールは、製造、流通、保存期間中の各段階で減少し、環化、水和、異性化等の反応によりその構造が変化し、その結果フレッシュ感の低下を引き起こす。さらにはシトラール由来の生成物の酸化反応により非常に強い劣化臭原因物質である p-メチルアセトフェノン及び p-クレゾールが生成することにより著しい製品の品質低下を招く。

10

【0004】

従来、こうした香味、香気の劣化を抑制するために、アスコルビン酸等各種の酸化防止剤や光劣化防止剤の添加が提唱されている（非特許文献1）。さらに、シトラールの劣化抑制に関しては茶ポリフェノールやロズマリン酸等を添加する方法が開示されている（特許文献1、2）。また、本発明者らもシトラールをはじめとする飲食品等の香味、香気の劣化抑制について研究を重ね、これまでにシソやペパーミント等の植物の抽出物や、カテキン類等の天然由来の成分を添加することによる香味、香気の劣化抑制方法を提案してきた（特許文献3～13）。

20

【0005】

しかしながら、飲食品や化粧品等の香味、香気の劣化は、香味、香気成分自身が酸素、光、熱等により変化することに加え、飲食品や化粧品等に含まれる油脂、たんぱく質、糖類、アミノ酸類、有機酸類等の各成分の酸化、分解、異性化、重合等の数多くの反応も関与する複合的な要因により引き起こされるものである。このため上記従来技術を用いてもなお効果が不十分な場合があり、さらに効果の高い劣化抑制技術が求められていた。

30

【0006】

【非特許文献1】「特許庁公報 周知・慣用技術集（香料）第1部」1999年1月29日 p141～147

【特許文献1】特開2003-96486号公報

【特許文献2】特表2002-507887号公報

【特許文献3】特開平9-227456号公報

【特許文献4】特開平11-137224号公報

【特許文献5】特開平11-169148号公報

【特許文献6】特開2001-346558号公報

【特許文献7】特開2002-244号公報

【特許文献8】特開2002-180081号公報

40

【特許文献9】特開2002-255778号公報

【特許文献10】特開2002-330741号公報

【特許文献11】特開2002-338990号公報

【特許文献12】特開2003-82384号公報

【特許文献13】特開2003-79335号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、複雑な要因により引き起こされる飲食品や化粧品等の香味、香気の劣化に対し、従来技術よりもさらに効果の高い劣化抑制剤を提供すること

50

である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、加熱によるシトラールの劣化とその抑制方法について詳細に検討した結果、紅茶に含まれるポリフェノール的一种であるテアフラビン類に、シトラール由来の非常に強い劣化臭原因物質である *p*-クレゾール及び *p*-メチルアセトフェノンの生成抑制に顕著な効果を示すことを見出した。さらにシトラール以外の香味、香気の劣化抑制についてもテアフラビン類が顕著な効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明はテアフラビン類を有効成分とする香料、飲食品、香粧品等の香味又は香気の劣化抑制剤であり、さらに、香味又は香気がシトラールに基づくシトラス調香味又は香気であることを主な特徴とするものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の劣化抑制剤を香料や飲食品等に添加することにより、熱や光による香味、香気の劣化を抑制することができる。特にシトラールの劣化に対しては顕著な効果を有し、シトラールに由来する劣化臭原因物質である *p*-クレゾール及び *p*-メチルアセトフェノンの生成を抑制し、シトラス調のフレッシュな香味、香気を維持できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明に使用するテアフラビン類は、茶 (*Camellia sinensis*) の葉の発酵過程でカテキン類から生成する赤色色素成分であり、テアフラビン、テアフラビン 3-*o*-ガラート、テアフラビン 3'-*o*-ガラート、テアフラビン 3, 3'-ジ-*o*-ガラート等を含む。テアフラビン類は試薬として市販されているものをそのまま使用することができるが、茶葉から抽出物として得たものを使用することもできる。抽出に使用する茶葉は特に制限はないが、テアフラビン類を多く含む発酵茶又は半発酵茶の茶葉が好ましい。発酵茶とは茶の生葉を萎凋・揉捻後、自らの酸化酵素で完全に発酵させたものであり、半発酵茶とは生葉を萎凋・撹拌する際に、生葉のカテキン類などの一部を自らの酸化酵素で発酵（酸化）させたもので、発酵の程度が30～70%のものをいう。テアフラビン類の抽出に用いる発酵茶として紅茶、プーアル茶等が挙げられ、半発酵茶としてウーロン茶等が挙げられるが、特に紅茶が好ましい。茶葉からテアフラビン類の抽出処理に使用する溶媒は水又は極性有機溶媒であり、有機溶媒は含水物であっても良い。極性有機溶媒としては、アルコール、アセトン、酢酸エチル等が上げられる。中でも人体への安全性と取扱性の観点から水またはエタノール、プロパノール、ブタノールのような炭素数2～4の脂肪族アルコールが望ましい。特に水又はエタノール又はこれらの混合物が望ましい。

抽出に用いる溶媒の量は任意に選択できるが、一般には上記原材料1重量部に対し溶媒量2～100重量部を使用する。

なお、抽出の前処理としてヘキサン等の非極性有機溶媒であらかじめ脱脂処理をし、後の抽出処理時に余分な脂質が抽出されるのを防止することもできる。またこの脱脂処理で結果的に脱臭等の精製ができる場合がある。また脱臭の目的で抽出前に水蒸気蒸留処理を施してもよい。

【0012】

抽出処理方法としては、溶媒の種類、量等により種々の方法を採用することができる。例えば前記天然物を溶媒中に入れ、浸漬法又は加熱還流法で抽出することができる。なお浸漬法による場合は加熱条件下、室温又は冷却条件下のいずれであってもよい。

ついで、溶媒に不溶な残渣を除去して抽出液を得るが、残渣除去方法としては遠心分離、濾過、圧搾等の各種の固液分離手段を用いることができる。

【0013】

上記方法で得られた抽出物は、さらに脱色、脱臭等の精製処理により、テアフラビン類の含量を高めて劣化抑制剤として使用する。精製処理には活性炭、アルミナ、シリカゲル

10

20

30

40

50

や多孔性のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなる合成樹脂吸着剤やメタクリル酸エステル系多孔性重合樹脂やゲル型合成吸着剤などが使用できる。精製用の合成樹脂吸着剤としては例えば三菱化学株式会社製「ダイヤイオンHP-20（商品名）」「ダイヤイオンSP-70（商品名）」やオルガノ株式会社製「アンバーライトXAD-2（商品名）」、アマシャム ファルマシア バイオテック株式会社製「セファデックスLH-20（商品名）」などが使用できる。また、抽出物をタンナーゼ等の加水分解酵素を使用し精製することもでき、さらに酵素処理により得られた抽出物を活性炭や合成吸着樹脂、ゲル型合成吸着剤を使用して精製することもできる。また、以上の群から選ばれる1種または2種以上の処理を組み合わせてもよい。精製した抽出物中のテアフラビン類の含量は5質量%以上であることが望ましい。

10

【0014】

市販のテアフラビン類又は上記のとおり得られた精製物は、そのまま劣化抑制剤として飲食品等に配合できるが、以下のように調製して使用することもできる。例えば、水、アルコール、グリセリン、プロピレングリコール等の（混合）溶剤に適当な濃度で溶解させて（具体的には、水/エタノール、水/エタノール/グリセリン、水/グリセリン等の混合溶剤）液剤とする。またはデキストリン、シュクロース、ペクチン、キチン等を加えることもでき、これらをさらに濃縮してペースト状とすることもできる。また、各溶液に賦形剤（デキストリン等）を添加し噴霧乾燥によりパウダー状にすることも可能である。さらに上記液剤を乳化剤とともに油脂等に添加して分散させることにより、油溶性の液剤とすることもでき、用途に応じて種々の剤形を採用することができる。

20

【0015】

本発明の劣化抑制剤は香料、経口組成物、香粧品等の加工段階で適宜添加することができる。添加量については、使用する劣化抑制剤中のテアフラビン類の純度、あるいは添加対象の種類により異なるが、一般的に0.001~100ppmの添加量が適当である。対象製品が経口組成物の場合には、本来の香味にほとんど影響を及ぼさせないという観点からは0.01~30ppm、特に0.1~10ppmが好ましい。

【0016】

また、本発明の劣化抑制剤と遷移金属イオンを併用して用いることもでき、特に人体への安全性の観点から鉄イオンが好ましい。鉄イオンの供給源としては特に制限はなく、金属鉄、鉄塩類、ヘム鉄等を使用することができる。具体的には塩化鉄、クエン酸鉄、グルコン酸鉄、乳酸鉄、ピロリン酸鉄、硫酸鉄、ヘム鉄等を挙げることができる。また、本発明の劣化抑制剤と一般に使用されているL-アスコルビン酸、緑茶抽出物、酵素処理ルチン、エンジュ抽出物、ぶどう種子抽出物、ローズマリー抽出物等の酸化防止剤やクエン酸、グルコン酸、酒石酸、フィチン酸、ピロリン酸、ポリリン酸等の金属封鎖剤と混合することも可能である。

30

【0017】

本発明において香味とは、飲食品等の経口組成物の嗅覚で感じる香りと、口腔から鼻腔に抜けた部分で感じる風味を合わせたものをいう。香味には飲食品等の経口組成物が本来有している香味と、香料を添加することにより経口組成物に付与された香味の両方を含む。香気とは香粧品等に香料を添加することにより付された、主に嗅覚で感じる香りをいう。

40

【0018】

本発明の劣化抑制剤は種々の香味・香気の劣化に有効であるが、好ましくはシトラス調の香味・香気の劣化に対して有効である。特にシトラールに基づく香味・香気の劣化に対しては有効で、シトラール由来の非常に強い劣化臭原因物質であるp-メチルアセトフェノン及びp-クレゾールの生成抑制に顕著な効果を有する。

【0019】

本発明の劣化抑制剤は経口組成物、香料、香粧品等に特に制限なく使用できるが、具体例としては下記のもものが挙げられる。

経口組成物の例としては、飲料、菓子類、油脂及び油脂加工食品、乳、乳製品、口腔衛

50

生剤などが挙げられるが、より具体的には下記のことを挙げるができる。

飲料の例としては、コーヒー、紅茶、清涼飲料、乳酸菌飲料、無果汁飲料、果汁入り飲料、栄養ドリンクなどが挙げられ、特にシトラス系の炭酸飲料、果汁、果汁飲料、乳性飲料、茶飲料等に好適である。

菓子類の例としては、ゼリー、プリン、ババロア、キャンディー、ビスケット、クッキー、チョコレート、ケーキ類などが挙げられ、特にシトラール含有のヨーグルト、ゼリー、アイスクリーム等の冷菓、キャンディー、水飴、ガム等に好適である。

油脂及び油脂加工食品の例としては、食用油脂（動物性油脂、植物性油脂）、マーガリン、ショートニング、マヨネーズ、ドレッシング、ハードバターなど、さらに、即席（フライ）麺類、とうふの油揚げ（油揚げ、生揚げ、がんもどき）、揚げかまぼこ、てんぷら、フライ、スナック類（ポテトチップス、揚げあられ類、かりんとう、ドーナッツ）、調理冷凍食品（冷凍コロッケ、エビフライ等）などが挙げられる。

乳、乳製品等の例としては、乳として生乳、牛乳、加工乳等、乳製品としてクリーム、バター、バターオイル、濃縮ホエー、チーズ、アイスクリーム類、ヨーグルト、練乳、粉乳、濃縮乳等などが挙げられる。

口腔衛生剤の例としては、歯磨、うがい薬、口中清涼剤、口臭防止剤などが挙げられる。

香料の例としては、香料原料（精油、エッセンス、コンクリート、アブソリュート、エキストラクト、オレオレジン、レジノイド、回収フレーバー、炭酸ガス抽出精油、合成香料）およびそれらを含有する香料組成物などが挙げられ、特にシトラールを含有するシトラス系香料に好適である。

香粧品の例としては、香水、化粧品、洗剤、石鹸、シャンプー、リンス、入浴剤、芳香剤等が挙げられ、特にシトラールを含有するシトラス調の香りを有する香粧品に好適である。

（「特許庁公報 周知慣用技術集（香料）」参照）

【0020】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例の記載に限定されるものではない。

【実施例】

【0021】

試験例および実施例において単品試薬として以下のものを使用した。

1) テアフラビン類：

栗田工業（株）製「テアフラビン混合物（商品名）」を使用した。

2) エピガロカテキン：

栗田工業（株）製「（－）－エピガロカテキン（商品名）」を使用した。

3) エピガロカテキンガレート：

栗田工業（株）製「（－）－エピガロカテキンガレート（商品名）」を使用した。

4) エピカテキン：

栗田工業（株）製「（－）－エピカテキン（商品名）」を使用した。

5) L－アスコルビン酸：

ナカライテスク（株）製のL（＋）－アスコルビン酸を使用した。

6) ルチン：

ナカライテスク（株）製のルチンを使用した。

7) クロロゲン酸：

和光純薬（株）製のクロロゲン酸を使用した。

【0022】

【参考例】紅茶葉50質量％エタノール水溶液抽出

紅茶葉50gに、50質量％エタノール水溶液500gを加え1時間加熱還流して抽出した。不溶物を濾過により除去した後、濾液を減圧濃縮、凍結乾燥し褐色の粉末（以下「紅茶抽出物」という）15.1g得た。この紅茶抽出物を以下の試験例1～4で比較例と

10

20

30

40

50

して使用した。

【0023】

〔試験例1〕 レモン風味飲料

上記劣化抑制剤をレモン風味飲料に添加し、p-クレゾール、p-メチルアセトフェノンの生成抑制効果を評価した。

砂糖100g、クエン酸1g、シトラールを含有するレモン香料1.5g及びテアフラビン混合物の1質量%/50質量%エタノール水溶液を表1の濃度になるよう適量添加し、精製水で全量を1000gに調整した。同様に比較例の酸化防止剤としてテアフラビン混合物に代えて、参考例の紅茶抽出物、エピガロカテキン、エピガロカテキンガレート、エピカテキン、L-アスコルビン酸、ルチン、クロロゲン酸(1質量%/50質量%エタノール水溶液)を添加した試料を調製した。この溶液を70℃にて10分間殺菌後、缶につめレモン風味飲料を作成した。50℃にて7日間、恒温槽中で保管した。各レモン風味飲料をジクロロメタンで抽出後、ガスクロマトグラフィーにてp-クレゾール及びp-メチルアセトフェノンの生成量を測定した。表1及び図1、図2にそれぞれの試料のp-クレゾール、p-メチルアセトフェノンの生成量を、無添加50℃、7日間保管品でのp-クレゾール、p-メチルアセトフェノンの生成量を100とした場合の相対値で表した。

【0024】

【表1】

劣化抑制剤又は酸化防止剤	p-クレゾール生成量	p-メチルアセトフェノン生成量
無添加冷蔵保管品	0	0
無添加50℃保管品	100	100
テアフラビン混合物(5ppm)添加品	6	7
紅茶抽出物(5ppm)添加品	31	33
L-アスコルビン酸(5ppm)添加品	101	106
ルチン(5ppm)添加品	101	96
クロロゲン酸(5ppm)添加品	99	94
テアフラビン混合物(30ppm)添加品	2	4
エピカテキン(30ppm)添加品	92	19
エピガロカテキン(60ppm)添加品	50	20
エピカテキン(60ppm)添加品	117	39
エピガロカテキンガレート(60ppm)添加品	170	43
L-アスコルビン酸(100ppm)添加品	22	137
ルチン(100ppm)添加品	66	81
クロロゲン酸(100ppm)添加品	152	72

【0025】

表1及び図1、図2により、テアフラビン混合物からなる本発明の劣化抑制剤をレモン風味飲料に添加することにより、p-クレゾール及びp-メチルアセトフェノンの生成が強く抑制されることがわかった。その効果は紅茶抽出物、カテキン類、L-アスコルビン酸、ルチン、クロロゲン酸よりも高く、非常に少量の添加で十分な劣化防止効果を示した。

【0026】

〔試験例2〕 レモン風味飲料

試験例1のレモン風味飲料について、習熟したパネル10名を選んで官能評価を行った。対照レモン風味飲料として本発明の劣化抑制剤及び酸化防止剤無添加の冷蔵保管品(評価点:0)と、本発明の劣化抑制剤および酸化防止剤無添加の50℃、7日間保管品(評価点:4)を使用し、各レモン風味飲料の香味の劣化度合いを相対評価した。その結果は表2のとおりである。

10

20

30

40

50

なお、表 2 中の評価の点数は以下の基準で採点した各パネルの平均点である。
(採点基準)

異味、異臭*を非常に強く感じる : 4 点
異味、異臭*を強く感じる : 3 点
異味、異臭*を感じる : 2 点
異味、異臭*を若干感じる : 1 点
異味、異臭*を感じない : 0 点

p-クレゾール様(薬品臭)、p-メチルアセトフェノン様(桂皮様)の異臭
【0027】

【表 2】

表2 レモン風味飲料の加熱試験の評価結果

劣化抑制剤又は酸化防止剤	官能評価 平均点
無添加冷蔵保管品	0.0
無添加50℃保管品	4.0
テアフラビン混合物(5ppm)添加品	0.5
紅茶抽出物(5ppm)添加品	1.2
L-アスコルビン酸(60ppm)添加品	2.8
ルチン(60ppm)添加品	3.1
クロロゲン酸(60ppm)添加品	3.4

【0028】

表 2 から明らかなように、テアフラビン混合物からなる本発明の劣化抑制剤をレモン風味飲料に添加することにより、p-クレゾール様及びp-メチルアセトフェノン様の劣化臭の生成を強く抑制し、その効果は紅茶抽出物よりも高かった。一方、ルチン、クロロゲン酸、L-アスコルビン酸を添加してもp-クレゾール様及びp-メチルアセトフェノン様の劣化臭生成抑制効果はあまり認められなかった。

【0029】

〔試験例 3〕 レモンティー

紅茶葉 4.2 g、アスコルビン酸 0.2 g を 70℃のお湯 300 g に加え、3 分間抽出した。ろ過により茶葉を取り除き、得られたろ液を 10℃以下に冷却後、ろ紙ろ過した。この溶液に 60 g の砂糖と 0.25 g のクエン酸、シトラールを含有するレモン香料 1 g 及びテアフラビン混合物の 1 質量% / 50 質量%エタノール水溶液を表 3 の濃度になるよう適量添加し、精製水で全量を 1000 g に調整した。同様に比較例の酸化防止剤としてテアフラビン混合物に代えて紅茶抽出物(1 質量% / 50 質量%エタノール水溶液)を同濃度添加した試料を調製した。この溶液を 70℃にて 10 分間殺菌後、缶につめレモンティーを作成した。60℃にて 7 日間、恒温槽中で保管した。習熟したパネル 10 名を選んで官能評価を行った。対照レモンティーとしてテアフラビン混合物及び紅茶抽出物無添加の冷蔵保管品(評価点: 0)と、テアフラビン混合物および酸化防止剤無添加の 60℃、7 日間保管品(評価点: 4)を使用し、各レモンティーの香味の劣化度合いを相対評価した。その結果は表 3 のとおりである。

なお、表 3 中の評価の点数は以下の基準で採点した各パネルの平均点である。

(採点基準)

異味、異臭*を非常に強く感じる : 4 点
異味、異臭*を強く感じる : 3 点
異味、異臭*を感じる : 2 点
異味、異臭*を若干感じる : 1 点
異味、異臭*を感じない : 0 点

* 薬品臭、ムレ臭

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

【 表 3 】

表3 レモンティーの加熱試験の評価結果

劣化抑制剤又は酸化防止剤	官能評価 平均点
無添加冷蔵保管品	0.0
無添加50℃保管品	4.0
テアフラビン混合物(10ppm)添加品	1.0
紅茶抽出物(10ppm)添加品	1.4

10

【 0 0 3 1 】

表 3 から明らかなように、テアフラビン混合物からなる本発明の劣化抑制剤をレモンティーに添加することにより、異味、異臭の発生を強く抑制し、その効果は紅茶抽出物よりも高かった。

【 0 0 3 2 】

〔試験例 4〕 100%オレンジ飲料

バレンシアオレンジ 5 倍濃縮果汁 40 g に蒸留水 160 g を添加し混合し、100%オレンジ飲料を調製した。これをそのまま缶につめたもの（無添加品）と、テアフラビン混合物、紅茶抽出物、L-アスコルビン酸、クロロゲン酸を 5 ppm ずつ添加したものをそれぞれ缶に詰め、70℃、10 分間殺菌した後、それぞれ 40℃の恒温槽に入れ 2 週間保管した。習熟した 10 名のパネルを選んで官能評価を行った。そして、この場合、香味の変化のない対照サンプルとして無添加の 100%オレンジ飲料を 5℃で 2 週間保管したものを使用し、香味の変化（劣化）度合いを評価した。その結果は表 4 のとおりである。なお、表 4 中の評価の点数は、試験例 2 と同様の基準で採点した各パネルの平均点である。また、採点基準中の異味、異臭とは特に「イモ臭」、「スパイス様の匂い」を指す。

20

【 0 0 3 3 】

【 表 4 】

表4 100%オレンジ飲料の加熱試験の評価結果

劣化抑制剤又は酸化防止剤	官能評価 平均点
無添加品	3.2
L-アスコルビン酸(5ppm)添加品	2.5
クロロゲン酸(5ppm)添加品	1.6
テアフラビン混合物(5ppm)添加品	1.1
紅茶抽出物(5ppm)添加品	1.7

30

【 0 0 3 4 】

表 4 に示されるように、無添加及び紅茶抽出物、クロロゲン酸、L-アスコルビン酸添加のものに比べ、テアフラビン混合物からなる本発明の劣化抑制剤を 100%オレンジ飲料に添加したものは香味劣化抑制効果が高いことがわかった。

40

【 0 0 3 5 】

〔実施例 1〕 口腔洗浄剤

下記処方量で配合し口腔洗浄剤を作成した。

エタノール	15.00 g
グリセリン	10.00 g
ポリオキシエチレン	2.00 g
サッカリンナトリウム	0.15 g
安息香酸ナトリウム	0.05 g
香料	0.30 g

50

リン酸二水素ナトリウム	0. 1 0 g
着色剤	0. 2 0 g
テアフラビン混合物の	
1 質量% / 5 0 質量% エタノール水溶液	0. 0 1 g
精製水	7 2. 1 0 g

【0036】

〔実施例2〕マーガリン

ショートニング55g、コーン油15g、30%ベータカロチン液0.1g、レシチン0.2g及び乳化剤0.3gを混合し、湯煎にて溶解し、80℃、10分間殺菌した(1)。蒸留水27.9g、食塩0.5g、脱脂粉乳1g及びテアフラビン混合物の1重量%/50重量%エタノール水溶液0.01gを混合し、湯煎にて85℃まで加熱した(2)。(1)、(2)をそれぞれ50~60℃まで冷却した後、混合し、氷水にて冷却しながらデイスパーを用いて1500rpmにて5分間攪拌した。ゴムベラで全体をよく練りながら、水にて10℃まで冷却した。このものを容器に移し、一晩冷蔵庫で熟成させてマーガリンを完成した。

10

【0037】

〔実施例3〕抹茶プリン

牛乳500gと蒸留水を混合し、湯煎にて40℃まで加熱した(1)。蒸留水に抹茶5g、砂糖100g、乳化剤10g及びテアフラビン混合物の1重量%/50重量%エタノール水溶液0.01gを分散した(2)。(1)、(2)を混合し、80℃、15分間殺菌した。このものをお湯で100gに重量調整した後、クリアミックスを用いて乳化した。香料0.03gを添加し、さらに攪拌した後、容器に移し抹茶プリンを完成した。

20

【0038】

〔実施例4〕ミルクティー

紅茶葉8gを、少量の重曹を添加した蒸留水200gにて80℃、5分間熱水抽出した。茶葉をろ過し、得られたろ液に、蒸留水800g、グラニュー糖70g、牛乳120g及び乳化剤0.3gを添加し乳化した。香料0.5g及びテアフラビン混合物の1重量%水溶液0.15gを添加し、スチール容器に充填後、123℃、20分間殺菌しミルクティーを完成した。

【0039】

〔実施例5〕アイスクリーム

砂糖15g及び乳化安定剤0.6gを混合した(1)。蒸留水66.1gに脱脂粉乳8.4g、テアフラビン混合物の0.1重量%/50重量%エタノール水溶液0.05g及びトコフェロール(イーミックス P-20)0.2gを分散した(2)。(2)を40℃まで加熱し、(1)を添加し、攪拌しながら、85℃まで加熱した。このものに無塩バター9.6gを添加し、85℃、15分間殺菌した。ホモミキサーを用いて10000rpmにて5分間攪拌した。このものを5℃まで冷却し、12時間冷蔵庫で保管した。香料0.2gを添加し、30分間フリージングし、カップに充填後、-20℃に冷却してアイスクリームを完成した。

30

【0040】

〔実施例6〕殺菌乳酸菌飲料

蒸留水80g及び発酵乳原液(全固形分54%、無脂乳固形分4%)20gを混合した。このものにレモン香料0.1g及びテアフラビン混合物の0.1重量%/50重量%エタノール水溶液を0.05g添加し、ガラス容器に充填後、70℃、10分間殺菌し殺菌乳酸菌飲料を完成した。

40

【0041】

〔実施例7〕100%アップル飲料

蒸留水160g及びアップル5倍濃縮混濁果汁40gを混合した。このものにテアフラビン混合物の1重量%/50重量%エタノール水溶液を0.01g添加し、スチール容器に充填後、70℃、10分間殺菌し100%アップル飲料を完成した。

50

【0042】

〔実施例8〕 コロン

下記処方量で配合しコロンを作成した。

エタノール	90.0 g
水	6.9 g
レモン香料	3.0 g
テアフラビン混合物の 0.1質量%/50質量%エタノール水溶液	0.1 g

【産業上の利用可能性】

【0043】

10

本発明の香味又は香気の劣化抑制剤は、従来から飲食に供されてきた茶に由来するテアフラビン類を有効成分とし、安全性が高く、少ない添加量で熱や光による香味、香気の劣化を抑制することができ、特にシトラールの劣化に対しては顕著な効果を有しているので、飲食品や化粧品等に幅広く利用可能である。

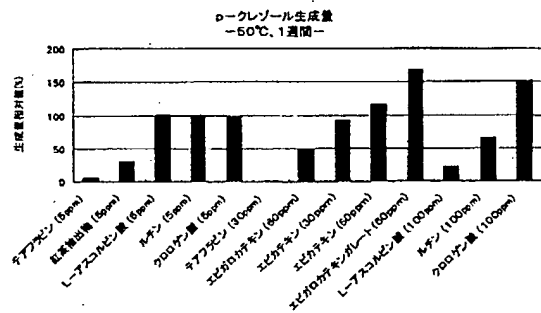
【図面の簡単な説明】

【0044】

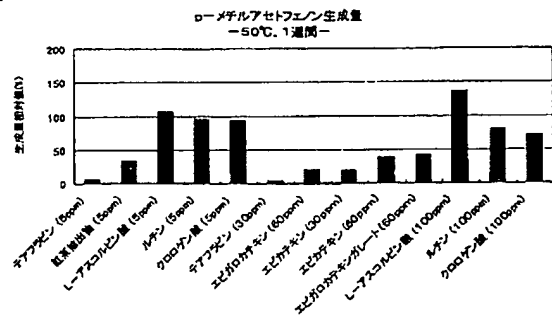
【図1】 試験例1におけるp-クレゾールの生成量を表したグラフである。

【図2】 試験例1におけるp-メチルアセトフェノンの生成量を表したグラフである。

【図1】



【図2】



(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 K	7/26	A 2 3 L	3/3544	
A 6 1 K	7/46	A 6 1 K	7/00	K
		A 6 1 K	7/26	
		A 6 1 K	7/46	A
		A 6 1 K	7/46	3 7 1

(72)発明者 増田 秀樹

東京都中央区日本橋箱崎町19番35-702号

Fターム(参考) 4B021 LW06 LW07 MC08 MC10 MK05 MK25

4B047 LB02 LF07 LG05 LG37 LP01

4C083 AA111 AB282 AC102 AC122 AC312 AC862 AD042 BB21 BB41 CC01

CC41 EE01 EE03

4H059 AA04 BA12 BA19 BA22 BA37 BB03 BB14 BB55 BC44 CA12

DA09 EA01